

## **DEUTSCHLAND**

# 

## ® DE 42 32 717 A 1



**DEUTSCHES PATENTAMT**  Aktenzeichen:

P 42 32 717 2

Anmeldetag:

30. 9.92

Offenlegungstag:

31. 3.94

(51) Int. Cl.5:

C 09 D 201/00

C 09 D 7/14 C 09 D 17/00 B 05 D 1/36

B 05 D 7/02

B 05 D 7/16

3 PAT 92365

// (C09D 175/04,175:04,161:20,133:04,151:00,163:00) (C09D 167/00,175:04,161:20,133:04,151:00,163:00) (C09D 161/20,175:04, 161:20,133:04,151:00,163:00) (C09D 133/04,175:04,161:20,133:04,151:00,163:00) C09D 7/12

(7) Anmelder:

BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

(72) Erfinder:

Brünnemann, Michael, 4400 Münster, DE; Grabbe, Michael, 4403 Senden, DE; Hoffmann, Peter, Dr., 4403 Senden, DE; Mayer, Bernd, Dr., 4400 Münster,



- Mischsystem zur Herstellung lösemittelhaltiger Überzugsmittel
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mischsystem für die Herstellung von lösemittelhaltigen Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischsystem
  - A) verschiedene Basisfarben A. die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünnbares oder wasserdispergierbares Bindemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.
  - B) mindestens eine lösemittelhaltige, bindemittelhaltige, pigmentfreie Komponente B, die bis zu 5 Gew - % Wasser
  - enthalten kann sowie gegebenenfalls C) eine mindestens ein Vernetzungsmittel enthaltende Komponente C und
  - D) eine organische Lösemittel, ggf. Wasser sowie ggf. Additive und Katalysatoren enthaltende Komponente D enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln unter Einsatz dieses Mischsystems sowie die Verwendung des Mischsystems zur Herstellung von Basislacken und Einschichtdecklacken für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen, insbesondere für die Autoreparaturlackierung

#### Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mischsystem zur Herstellung von lösemittelhaltigen Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben getrennt gelagert und erst kurz vor der Applikation zu dem Überzugsmittel in dem gewünschten Farbton gemischt werden.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung noch die Verwendung des Mischsystems zur Herstellung von Basislacken sowie Einschichtdecklacken für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen

sowie zur Herstellung von Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung.

Übliche Verfahren zur Ausbesserung von Schadstellen an einer gegebenenfalls mehrschichtigen Lackierung beinhalten die sorgfältige Reinigung und Schleisen, ggf. Spachteln und Füllern an der Schadstelle. Danach wird die Schadstelle ggf. nach einer weiteren Vorbehandlung üblicherweise deckend und auslaufend in die angrenzenden Bereiche hinein mit Effektlacken, wie z. B. Metallichasislacken, oder mit Unilacken gespritzt. Nach Antrocknung des so hergestellten Überzuges werden der Überzug und die angrenzenden Teile mit einem Klarlack überspritzt, und nach einer ggf. notwendigen Ablüftzeit wird der Klarlacküberzug gemeinsam mit den vorher aufgebrachten Schichten vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C getrocknet.

Als Effekt-Lacke und/oder im Zweischichtverfahren aufgebrachte Unilacke für das Ausbessern von Schadstellen werden üblicherweise festkörperarme Lacke verwendet, die neben Bindemitteln farb- und/oder effektge-

bende Pigmente und einen hohen Anteil organischer Lösemittelgemische enthalten.

Diese Lacke werden entweder vom Lackhersteller im gewünschten Farbton geliefert, oder der Farbton wird vor der Applikation aus einem Mischsystem mehrerer Basisfarben hergestellt Diese Herstellung aus einem Mischsystem hat den Vorteil, daß nicht jeder Farbton einzeln hergestellt und bevorratet werden muß und daß somit Produktions-, Distributions- und Lagerhaltungskosten gesenkt werden können. In beiden Fällen ist es notwendig, daß die gelieferten Lacke eine ausreichende Lagerstabilität (mindestens 12 Monate) aufweisen Für ein Mischsystem hat außerdem die Farbtongenauigkeit der Basisfarben eine große Bedeutung.

Während im Bereich der Serienlackierung zunehmend wasserverdlinnbare Basislacke eingesetzt werden, werden im Bereich der Autoreparaturlackierung noch konventionelle, d. h. lösemittelhaltige Basislacke eingesetzt. Diese bisher für die Reparaturlackierung verwendeten festkörperarmen Basislacke haben eine von den bisher für die Serienlackierung verwendeten wasserverdünnbaren Basislacken deutlich verschiedene Zusammensetzung. So erfolgt beispielsweise die Rheologiesteuerung bei den konventionellen Systemen zum größten Teil über die Verdunstungsgeschwindigkeit der organischen Lösemittel (Festkörperanstieg zwischen Applikationsgerät und zu lackierendem Objekt), während bei den wäßrigen Systemen die Rheologiesteuerung durch externe Verdickungsmittel oder durch entsprechende Modifikationen im Bindemittel erfolgt.

Bekannt sind konventionelle, d. h. lösungsmittelhaltige Basisfarben, beispielsweise auf Basis Celluloseacetobutyrat, Melaminharzen, Polyestern sowie Pigmenten. Aus der EP-A-438 090 sind Bindemittelzusammensetzungen bekannt, die auch ohne Emulgatorzusatz zum Anreiben von Pigmenten für wäßrige Überzugsmittel geeignet sind. Als Bindemittel der dort beschriebenen Pigmentpasten werden Polyesterurethanharze genannt. Zum Stand der Technik gehören desweiteren wasserfreie Pigmentpasten, deren hoher Emulgatoranteil zum Erreichen einer ausreichenden Wasserdispergierbarkeit sich oftmals negativ auswirkt. Schließlich sind auch nicht-wasserver-

dünnbare Pigmentpasten bekannt.

Der vor liegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Mischsystem zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung lösemittelhaltiger Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben ermöglicht. Insbesondere sollte dieses Mischsystem die Herstellung lösemittelhaltiger Überzugsmittel ermöglichen, die für die Reparaturlackierung, insbesondere von Schadstellen an Automobilkarossen, geeignet sind. Dabei sollte eine hohe Farbtongenauigkeit der Basisfarben gewährleistet sein, um so die gewünschten Farbtöne ohne aufwendige Maßnahmen beim Lackierer möglichst exakt und reproduzierbar einstellen zu können.

Dies bedeutet auch, daß die für den Aufbau dieses Mischsystems verwendeten Basisfarben eine sehr gute Lagerstabilität (>12 Monate) aufweisen müssen. Schließlich sollten die unter Verwendung dieses Mischsystems hergestellten Überzugsmittel sowohl im Falle von Effektlacken als auch im Falle von Unifarbtönen zu Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften führen Außerdem sollten die Basisfarben des Mischsystems eine breite Verwendbarkeit aufweisen, d. h. sie sollten sowohl zur Herstellung lösungsmittelhaltiger als auch wäßriger Überzugsmittel geeignet sein

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Mischsystem für die Herstellung von lösemittelhaltigen Überzugsmittein mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist des des Mischausens

zeichnet ist, daß das Mischsystem

A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdfinnbares oder wasserdispergierbares Bindemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, und

B) mindestens eine lösemittelhaltige, bindemittelhaltige, pigmentfreie Komponente B, die bis zu 5 Gew -% Wasser enthalten kann und gegebengesfelle

Wasser enthalten kann, und gegebenenfalls

C) eine mindestens ein Vernetzungsmittel enthaltende Komponente C und

D) eine or ganische Lösemittel, ggf. Wasser sowie ggf. Additive und Katalysatoren enthaltende Komponente

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt hergestellt und

gelagert werden und erst kurz vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Mischsystem eingesetzt wird.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der Mischsysteme zur Herstellung von lösemittelhaltigen Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung, insbesondere zur Herstellung von Basislacken einer Zweischichtdecklackierung sowie pigmentierten Einschichtdecklackierungen für die Reparaturlackierung,

insbesondere von Automobilkarossen.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß durch das erfindungsgemäße Mischsystem die Herstellung von Überzugsmassen ermöglicht wird, die sich durch eine exakte und reproduzierbare Einstellung des gewünschten Farbtons auszeichnen, ohne daß hierzu aufwendige Maßnahmen erforderlich sind. Gewährleistet wird dies durch eine hohe Farbtongenauigkeit und eine entsprechend gute Lagerstabilität der Basisfarben. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Basisfarben gegen Einfrieren/Auftauen unempfindlich sind. Weiterhin weisen die so hergestellten Überzugsmassen den Vorteil auf, daß sie zu Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften führen.

Vorteilhaft ist ferner, daß durch das erfindungsgemäße Mischsystem auch im Bereich der Reparaturlackierung Über zugsmittel zur Verfügung gestellt werden, die den hohen Anforderungen hinsichtlich der Qualität der Reparaturlackierung gerecht werden. Ferner besteht insbesondere unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ein besonderer Vorteil darin, daß durch die wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel enthaltenden Basisfarben A die Möglichkeit geschaffen wird, nur eine Basispastenreihe sowohl für wäßrige als auch für organisch gelöste Systeme zu verwenden. Der erfindungsmäße Einsatz im wesentlichen wasserfreier, bevorzugt völlig wasserfreier Basisfarben, bietet außerdem den Vorteil, daß für die Lagerung dieser Basisfarben Behälter verwendet werden können, die nicht (z.B. durch eine entsprechende Innenlackierung) gegen eine Korrosion durch Wasser geschützt sein müssen. Weiterhin können für die Formulierung der Basisfarben unter bestimmten Voraussetzungen auch wasserempfindliche Pigmente eingesetzt werden, wodurch die zur Verfügung stehende Auswahl an Pigmenten erheblich vergrößert wird.

Im folgenden sollen nun die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Mischsystems näher erläutert

werden.

Die Komponente A des Mischsystems kann alle lacküblichen Pigmente enthalten, vorausgesetzt, daß sie nicht innerhalb kurzer Zeit (Zeitspanne zwischen dem Zusammenrühren der Komponenten A und B und der Applikation der Lacke) mit Wasser reagieren und daß sie sich nicht in Wasser lösen. Die Komponente A kann dabei Effektpigmente und/oder farbgebende Pigmente auf anorganischer oder organischer Basis enthalten. Um eine möglichst universelle Einsatzbreite zu gewährleisten und möglichst viele Farbtöne realisieren zu können, ist es bevor zugt, ein Mischsystem auf der Basis von nur farbgebende Pigmente enthaltenden Komponenten A und nur Effektpigmente enthaltenden Komponenten A aufzubauen.

Zur Herstellung der Komponente A können alle üblicherweise bei der Formulierung von wäßrigen Überzugsmitteln eingesetzten Effektpigmente eingesetzt werden Beispiele für geeignete Effektpigmente sind handelsübliche Aluminiumbronzen, die gemäß DE-OS 36 36 183 chromatierten Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen sowie andere übliche Metallplättchen und Metallflockenpigmente Für die Herstellung der Komponente A sind auch nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente

geeignet.

Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß u. a Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf organischer Basis sind Indanthrenblau, Cromophthalrot,

Irgazinorange, Sicotransgelb, Heliogengrün u. ä.

Als Bindemittel für den Einsatz in der Komponente A sind alle wasserverdünnbaren bzw. wasserdispergierbaren Bindemittel geeignet, die üblicherweise in wäßrigen Überzugsmitteln eingesetzt werden und die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen. Die Wasserverdünnbarkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit der Harze kann dabei auch durch Verwendung entsprechender Lösevermittel als Cosolvens bzw. Solvens eingestellt werden Entscheidend für die Auswahl der Bindemittel ist einerseits die gute Lagerstabilität in organischer Lösung, insbesondere auch die Fähigkeit, ein Absetzen der Pigmente zu vermeiden, sowie andererseits die problemlose Einarbeitbarkeit der Basisfarbe in die Komponente B bzw. die problemlose Einarbeitbarkeit der Komponente B in die Basisfarbe.

Insbesondere werden als Bindemittel für die Komponente A wasserverdfinnbare bzw wasserdispergierbare und in organischer Lösung darstellbare Polyurethanharze, Polyacrylatharze, Polyesterharze und Aminoplasthar-

ze sowie deren Mischungen eingesetzt.

Die als Bindemittel in den Basisfarben eingesetzten Polyurethanharze sind prinzipiell bekannt. Geeignet sind beispielsweise die in der Literatur für den Einsatz in Wasserbasislacken beschriebenen Polyurethanharze, sofern diese Polyurethanharze — in Abwandlung der in der jeweiligen Literatur beschriebenen Herstellung — in Form organischet Lösungen darstellbar sind.

Beispiele für geeignete Polyurethanharze sind die in den folgenden Schriften beschriebenen Harze: EP-

A-355433, DE-OS 35 45 618, DE-OS 38 13 866 sowie DE-OS 40 05 961.

Bezüglich näherer Einzelheiten der Herstellung der Polyurethanharze und Beispiele geeigneter Verbindungen sei daher auf diese Schriften verwiesen. Die Polyurethanharze kommen allerdings im Unterschied zu den in diesen Schriften beschriebenen Polyurethanharzen nicht als wäßrige Dispersion, sondern in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst zum Einsatz. Dies bedeutet, daß das Herstellverfahren der erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze gegenüber den in diesen Schriften beschriebenen Verfahren dahingehend geändert wurde, daß statt der Herstellung einer Sekundärdispersion ein Lösen der Polyurethanharze in organischen Lösemitteln erfolgt.

Bevorzugt werden wasserverdünnbare Polyurethanharze eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Bestimmung: gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 1000 bis 30 000, vor-

zugsweise von 1500 bis 20000, sowie eine Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, vorzugsweise 10 bis 30 mg KOH/g aufweisen und durch Umsetzung, vorzugsweise Kettenverlängerung, von Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren herstellbar sind.

Die Herstellung des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren kann durch Reaktion von Polyolen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 1200 mg KOH/g, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen von bis zu 150°C, bevorzugt 50 bis 130°C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen liegt zwischen 2,0:1,0 und > 1,0:1,0, bevorzugt zwischen 1,4:1 und 1,1:1...

Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedermolekular und/oder hochmolekular sein und sie können reaktionsträge anionische Gruppen enthalten. Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen, kann man niedermolekulare Polyole einsetzen. Sie haben ein Molekulargewicht von 60 bis zu etwa 400, und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen von bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew. % des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyestern und/oder Polyethern mit einer Molmasse Mn von 400 bis 5000 bestehen. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxicarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden.

Als typische multifunktionelle Isocyanate werden aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Bevorzugt werden die Isomeren
oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo) aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Die zur
Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich
Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von
Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden.

Zur Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen werden insbesondere Diisocyanate der allgemeinen Formel (I)

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & R^1 \\
\hline
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen gegebenenfalls halogen-, methyl- oder methoxy-substituierten Naphtylen-, Biphenylen- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenrest, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylenrest und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen Methylrest stehen. Diisocyanate der Formel (I) sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832, US-PS-3,290,350, UP-PS-4,130,577 und US-PS-4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol wird beispielsweise von der American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)® verkauft).

Zusätzlich zu den Diisocyanaten der Formel (I) oder stattdessen können auch noch andere aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für zusätzlich einsetzbare Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt.

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So können zur Herstellung der Polyurethanharze Verbindungen verwendet werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine Gruppe enthalten, die die Wasserdispergierbarkeit gewährleistet (Trägergruppen) Geeignete Trägergruppen sind nichtionische Gruppen (z. B. Polyether), anionische Gruppen, Gemische dieser beiden Gruppen oder kationische Gruppen.

So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethanharz eingebaut werden, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete, mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder

35

#### 42 32 717 A 1 $\mathbf{DE}$

Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den anderen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu Alkansäuren mit zwei Substituenten am a-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molektil. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Das Carboxylgruppen enthaltende Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen. Die durch die Carboxylgruppen-Neutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 6 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxialkansäuren im unneutralisierten-Präpolymeren ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind ia. weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit erforderlich. Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 70, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff Die erfindungsgemäß verwendeten NCO-Präpolymeren können durch gleichzeitige Umsetzung des Polyols oder Polyolgemisches mit einem Diisocyanat-Überschuß hergestellt werden. Andererseits kann die Umsetzung auch in vorgeschriebener Reihenfolge stufenweise vorgenommen werden. Beispiele sind in der DE OS 26 24 442 und der DE OS 32 10 051 beschrieben. Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 150°C, wobei eine Temperatur im Bereich von 50 bis 130°C bevorzugt wird. Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis praktisch alle Hydroxylfunktionen umgesetzt sind.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew. % Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew-% NCO, bezogen auf Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew-%, vorzugsweise 10 Gew-%,

besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%.

Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/ oder tertiären Aminen durchgeführt werden. Um die Reaktionsteilnehmer in flüssigem Zustand zu halten und eine bessere Temperaturkontrolle während der Reaktion zu ermöglichen, ist der Zusatz von organischen Lösemitteln, die keinen aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff enthalten, möglich. Die Menge an Lösemittel kann in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymer-Lösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden 10 bis 70 Gew.-% Lösemittel, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper eingesetzt.

Die noch vorhandenen Isocyanatgruppen des Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel umgesetzt. Diese Reaktion führt insbesondere zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Die Menge dieses Modifizierungsmittels wird durch seine Funktionalität und den NCO-Gehalt des Präpolymeren bestimmt. Das Äquivalentverhältnis der aktiven Wasserstoffatome im Modifizierungsmittel zu den NCO-Gruppen im Präpolymer sollte in der Regel geringer als 3:1 sein und vorzugsweise im Bereich zwischen 1:1

Bevorzugt werden als Modifizierungsmittel für die Umsetzung mit dem Präpolymer Di-, besonders bevorzugt

35

55

60

Tri- und/oder Polyole eingesetzt.

Es können aber auch andere Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen als Modifizierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise Polyamine, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Umsetzung des Präpolymers mit dem Modifizierungsmittel in einem organischen Lösemittel durchführbar (kontrollierbar) ist und bei dieser Reaktion keine unerwünschten Reaktionen, wie z. B. die bei Einsatz von Polyaminen häufig beobachtete Gelierung an der Eintropfstelle des Amins, auftreten. Als Beispiel für mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltene Polyole seien Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt. Die Umsetzung des Präpolymeren mit den Tri- und/oder Polyolen wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zu Kettenverlängerungen kommt.

Die als Bindemittel für die Komponente A eingesetzten Polyacrylatharze sind ebenfalls bekannt und beispielsweise in DE-OS 38 32 826 beschriebenen. Geeignet sind im allgemeinen wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Polyacı ylatharze, die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen. So eignen sich beispielsweise die z. T. in der DE OS 38 32 826 beschriebenen wasserverdünnbaren Polyacrylatharze, die erhältlich sind,

(I) ein Gemisch aus

(a1) einem mit (a2), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern und gegebenenfalls (a2) einem mit (a1), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und gegebenenfalls

(a3) einem mit (a1), (a2), (b1) und (b2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren

zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert wird und

(II) nachdem mindestens 80 Gew.-% des aus (a1), gegebenenfalls (a2) und gegebenenfalls (a3) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind

(b1) 60-100 Gew-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden, mit (a1), (a2) und (a3) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zusammen mit

(b2) 0 bis 40 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien, mit (a1), (a2), (a3) und (b1) copolymerisierbaren

ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zugegeben werden und weiterpolymerisiert wird und

(III) nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (b1) und (b2) stets 100 Gew.-% ergibt und (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vorzugsweise 60 bis 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur (TG) von -40°C bis +60°C, vorzugsweise -20°C bis +40°C, aufweist.

Als Bindemittel für die Komponente A geeignet sind auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und in Form organischer Lösungen darstellbare Polyesterharze. Eingesetzt werden beispielsweise entsprechende handelsübliche wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Polyesterharze sowie die überlicherweise in Wasserbasislacken eingesetzten Polyesterharze.

Als Bindemittel für die Komponente A sind auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Aminoplastharze geeignet. Bevorzugt werden wasserverdünnbare Melaminharze eingesetzt. Es handelt sich hierbei im

allgemeinen um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Die Wasserlöslichkeit der Aminoplastharze hängt — abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst gering sein soll — von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkohol bzw. Ethylengiykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die mit Methanol veretherten Melaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden. Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppen nach Neutralisation wasserlöslich und können in den Basisfarben enthalten sein.

Als Bindemittel können in den Basisfarben A selbstverständlich auch Mischungen der genannten Bindemittel sowie zusätzlich oder alleine andere wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel eingesetzt

s werden.

S

Bevorzugt enthalten die Basisfarben A als Bindemittel

wasserverdünnbare Polyurethanharze oder wasserverdünnbare Aminoplastharze oder

wasserverdünnbare Polyaciylatharze oder

wasserverdünnbare Polyesterhatze oder Mischungen dieser Hatze.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Basisfarben A im wesentlichen wasserfrei, bevorzugt völlig wasserfrei sind. Der Wassergehalt der Basisfarben sollte weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basisfarbe betragen

Als Lösemittel enthält die Basisfarbe ein oder mehrere organische Lösemittel. Beispiele für geeignete Lösemittel sind insbesondere wasserlösliche bzw. wasserverdünnbare Lösemittel, wie z. B. Alkohole, Ester, Ketone, Ketoester, Glykoletherester u.ä. Bevorzugt eingesetzt werden Alkohole und Glykolether, besonders bevorzugt

Butylglykol und Butanole.

Es besteht dabei die Möglichkeit, bereits bei der Herstellung der Bindemittel Lösemittel einzusetzen, die auch später als Lösemittel in der Basisfarbe verbleiben. Häufiger wird jedoch zur Herstellung der Bindemittel ein anderes Lösungsmittel eingesetzt, das nach der Herstellung der Bindemittel durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung schonend abdestilliert und durch ein Lösemittel ersetzt wird, das in der Bindemittellösung verbleibt, die dann in der Basisfarbe eingesetzt wird. Höhersiedende Lösemittel sollten wasserlöslich sein und verbleiben in der Polyurethanharzlösung, die in der Basisfarbe eingesetzt wird, um das Zusammenfließen der Polymerteilchen während der Filmbildung zu erleichtern

So erfolgt beispielsweise die Herstellung der Polyurethanharzlösung in einem Keton, wie z. B. Methylethylketon oder Aceton. Nach Zugabe von Butylglykol erfolgt anschließend der Lösemittelaustausch durch destillative Entfernung des Ketons (Methylethylketon, Aceton). Besonders bevorzugt sind als Lösemittel für die Herstellung des Polyurethanharzes Methoxipropylacetat, Ethoxiethylacetat und N-Methylpyrrolin, die nicht ausgetauscht werden müssen (kein aktiver Wasserstoff) und in der Komponente A verbleiben können. Ggf. können diese Lösemittel für die Herstellung der Polyurethanharze auch im Gemisch mit Ketonen eingesetzt werden, wobei die Ketone aber nicht in der Basisfarbe verbleiben, sondern nach Herstellung des Polyurethanharzes ausgetauscht werden.

Die Komponente A kann außerdem noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer, Dispergier hilfsmittel, Emulgatoren, Verlaufsmittel u. a.

Die Herstellung der Komponente A erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Komponenten. So erfolgt die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten üblicherweise durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente mit einem oder mehreren der obenbeschriebenen Bindemittel, die bevorzugt in Form ihrer Lösungen in organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Ggf. kann zum Anreiben noch weiteres organisches Lösemittel zugesetzt werden. Das Anreiben dieser Pigmente erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.

Die Einarbeitung der Effektpigmente erfolgt üblicherweise durch homogenes Mischen der Effektpigmente mit einem oder mehreren Lösemitteln. Diese Mischung wird dann in eine Mischung eines oder mehrerer der obenbeschriebenen Bindemittel, ggf. unter Zusatz von weiteren organischen Lösemitteln, mittels eines Rührers oder Dissolvers eingerührt. Die Bindemittel werden bevorzugt in Form ihrer Lösungen in organischen Lösemitteln eingesetzt

Die jeweiligen Mengenverhältnisse an Pigment, Bindemittel und Lösemittel richten sich dabei, wie dem Fachmann geläufig ist, nach dem Fließverhalten der Pigmentpaste und sind damit abhängig von dem jeweils verwendeten Pigment

Einen weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil des Mischsystems stellt die Komponente B dar. Die Komponente B enthält mindestens ein Bindemittel und organische Lösemittel Die Komponente B ist pigmentfrei und kann unter Umständen bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten. Wenn bei der Herstellung chemisch härtbarer Überzugsmittel Di- oder Polyisocyanat-Vernetzungsmittel (Komponente C) verwendet werden, sollte die Komponente B des Mischsystems weitgehend wasserfrei sein.

Für physikalisch trocknende Überzugsmittel besteht das erfindungsgemäße Mischsystem aus den Komponenten A, B und D. In diesem Fall enthält die Komponente B bevorzugt mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Als rheologiesteuernde Additive kommen beispielsweise Siliziumdioxid, modifizierte Aluminiumsilikate, hydriertes Rizinusöl, Aluminiumsteatat und Verbindungen mit Polyamidstrukturen in Frage.

Für physikalisch trocknende Überzugsmittel enthält die Komponente B als Bindemittel beispielsweise Cellu-

loseacetobutyrat, Polyester- und Melaminharze.

Für chemisch aushärtbare Überzugsmittel besteht das erfindungsgemäße Mischsystem aus den Komponenten A, B, C und D In diesem Fall enthält die Komponente B mindestens ein Bindemittel, welches mit der mindestens ein Vernetzungsmittel enthaltenden Komponente C ausgehärtet werden kann. Die Komponente B enthält ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Unter chemisch aushärtbaren Überzugsmitteln sollen auch oxidativ trocknende Systeme verstanden werden. Für chemisch aushärtbare Systeme enthält die Komponente C des erfindungsgemäßen Mischsystems mindestens ein Vernetzungsmittel, welches mit dem Bindemittel aus der Komponente B reagiert. Als Bindemittel der Komponente B werden bevorzugt hydroxylgruppenhaltige lineare Acrylatcopolymerisate verwendet, die mit Di- bzw. Polyisocyanatvernetzungsmitteln (Komponente C) ausgehärtet werden können Bei derartigen Systemen ist die Komponente D (Einstellverdünnung) wasserfrei und enthält neben organischen Lösemitteln, welche selbstverständlich nicht gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv sein dürfen, vorzugsweise einen Katalysator für die OH/NCO-Reaktion, beispielsweise tertiäre Amine oder organische Zinnverbindungen. Bevorzugt werden als Bindemittel der Komponente B außerdem die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 41 19 857 beschriebenen silikonmodifizierten Carboxylgruppen enthaltenden Polyacrylate verwendet. Diese werden mit epoxidgruppenhaltigen Vernetzungsmitteln (Komponente C), beispielsweise mit dem unter der Bezeichnung Monsanto LSE 4114 der Firma Monsanto erhältlichen Epoxidharzvernetzer, ausgehärtet. Die silikonmodifizierten Carboxylgruppen enthaltenden Polyacrylate sind herstellbat durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengesamtgewicht, von Polysiloxanmakromonomeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40 000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül Die silikonmodifizierten Polyacrylate werden bevorzugt zusammen mit COOH-Gruppen enthaltenden Polyestern eingesetzt.

Für den Einsatz in der Komponente B geeignet sind insbesondere in organischen Lösemitteln lösliche

Polyurethan-, Polyacrylat-, Polyester-, Aminoplast- und Celluloseacetobutyratharze.

Dabei kommen zum einen die bereits bei der Beschreibung der Komponente A aufgeführten wasserverdünnbaren bzw wasserdispergierbaren Bindemittel — allerdings in Form organischer Lösungen — in Frage Zum anderen kommen aber auch Bindemittel in Frage, die nicht wasserverdünnbar bzw. wasserdispergierbar sind

Als Bindemittel für die Komponente B kommen in organischen Lösemitteln lösliche Harze in Frage, wie sie beispielsweise beschrieben sind in EP-B-158 161, DE-OS 35 34 858, DE-OS 35 34 874, DE-OS 36 09 519, WO 89/2452, DE-OS 38 23 005, DE-OS 39 18 669 sowie den noch nicht veröffentlichten deutschen Anmeldungen

P 41 19 857 und P 41 33 420.

So können als Bindemittel für die Komponente B neben linearen OH-Polyacrylaten auch die in der EP-B-158 161 beschriebenen Hydroxylgruppen enthaltenden Polyacrylatharze eingesetzt werden, die erhalten werden durch Copolymerisation von hydroxylgruppenhaltigen Alkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, weiteren Monomeren sowie 5 bis 25 Gew. %, bezogen auf das Monomerengesamtgewicht, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen. Die beschriebenen vor vernetzten Polyacrylate werden mit Melamin-Formaldehydharzen oder Polyisocyanaten als Härtungsmittel vernetzt

Geeignete Bindemittel für die Komponente B sind des weiteren die aus der DE-OS 35 34 858 bekannten Carboxylgruppen enthaltenden Polyacrylate, die mit Polyepoxiden vernetzt werden können. Die Carboxylgruppen enthaltenden, in organischen Lösemitteln löslichen Polyacrylate sind herstellbar durch Copolymerisation von Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, Carboxyl-

gruppen enthaltenden Monomeren sowie weiteren Monomeren.

Vorzugsweise als Bindemittel der Komponente B eingesetzt werden die aus der WO 89/2452 bekannten Hydroxyl-, Car boxyl- und tertiäre Aminogruppen enthaltenden Acrylatharze, die mit Polyisocyanaten ausgehärtet werden können. Die Acrylatharze sind herstellbar durch Umsetzung einer hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzvorstufe mit Verbindungen, die neben freien Isocyanatgruppen mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten.

Beispiele für geeignete organische Lösemittel der Komponente B sind die bereits bei der Beschreibung der Komponente A aufgeführten Lösemittel. Dabei ist darauf zu achten, das bei NCO-Vernetzungsmitteln (Komponente C) die Komponente B wasserfrei ist und keine Lösemittel enthält, die gegenüber NCO-Gruppen reaktiv sind. Bei Verwendung beispielsweise COOH-Gruppen enthaltender Bindemittel in der Komponente B, die mit Epoxidharz-Vernetzungsmitteln (Komponente C) ausgehärtet werden können, kann die Komponente B bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten.

Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind ebenfalls die bei der Beschreibung der Komponente A genannten Additive. Als Katalysatoren kommen beispielsweise tertiäre Amine oder organische Zinnverbindungen in Frage. Die Einsatzmenge dieser Additive beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.

Als Komponente D des erfindungsgemäßen Mischsystems (Einstellverdünnung) werden organische Lösemit-

tel, ggf. geringe Anteile Wasser sowie ggf. Additive und ggf. Katalysatoren verwendet. Die Komponente D dient unter anderem zur Einstellung der gewünschten Viskosität. Die Einstellverdünnung sollte wasserfrei sein bei Verwendung von Di- und Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel der Komponente C. Andernfalls ist es möglich, daß die Einstellverdünnung D geringe Anteile Wasser enthält.

Das erfindungsgemäße Mischsystem zur Herstellung lösemittelhaltiger Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung besteht aus verschiedenen pigmenthaltigen Basisfarben (Komponente A), mindestens einer lösemittelhaltigen, bindemittelhaltigen Komponente B, ggf. aus der Komponente C und aus der Einstellverdünnung D. Je nach gewünschtem Farbton des Überzugsmittels werden dann zur Herstellung des Überzugsmittels eine oder mehrere Basisfarben des Mischsystems mit mindestens einer Komponente B sowie ggf der Komponente C und der Komponente D direkt vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt. Typische Mischsysteme bestehen aus 15 bis 60, bevorzugt 20 bis 40, verschiedenen Basisfarben und aus 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3, verschiedenen Komponenten B. Bezüglich der Beschreibung üblicher Mischmaschinen für die Bevorratung und Lagerung der Basisfarben und Mischungen wird nur auf die Literatur verwiesen, wie z B das Glasurit-Handbuch, 11. Auflage, Kurt R, Vincentz-Verlag, Hannover 1984, Seiten 544 bis 547.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mischsysteme werden erhalten, wenn als Komponente A Basisfarben eingesetzt werden, die

Aa) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Effektpigments und/oder mindestens eines farbgebenden Pigments, Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und Ac) mindestens ein organisches Lösemittel enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Außerdem können die Basisfarben noch 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Besonders bevorzugt wird das Mischsystem aus Basisfarben, die nur Effektpigmente enthalten und Basisfarben, die nur farbgebende Pigmente enthalten, aufgebaut.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis von Effektpigmenten enthalten

Aa) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Effektpigments,

Ab) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis anorganischer farbgebender Pigmente enthalten

15

20

30

35

40

45

Aa) 1 bis 70 Gew -% mindestens eines anorganischen farbgebenden Pigments,

Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis organischer farbgebender Pigmente enthalten

Aa) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines organischen farbgebenden Pigments,

Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Selbstverständlich können auch Basisfarben als Komponente A eingesetzt werden, die eine Kombination aus mindestens einem organischen farbgebenden und mindestens einem anorganischen farbgebenden Pigment enthalten.

Die verschiedenen Basisfarben A werden zur Herstellung der wäßrigen Überzugsmittel in einem solchen Verhältnis gemischt, daß der gewünschte Farbton resultiert. Das Mischungsverhältnis der Komponente A mit der oder den verschiedenen Komponenten B wird durch die Forderung bestimmt, daß das resultierende Überzugsmittel unabhängig vom Farbton die gewünschte Viskosität, den gewünschten Festkörpergehalt und den gewünschten Gehalt an organischen Lösemitteln usw aufweist

Der Festkörpergehalt (Menge an eingesetztem festem Bindemittel plus Menge an eingesetztem Pigment) sowie der Gehalt an organischem Lösemittel u.ä. variiert mit dem Verwendungszweck der Überzugsmittel.

Im Bereich der Autoreparaturlacke liegt der Festkörpergehalt für Metalliclacke bevorzugt bei 7 bis 25 Gew.-% und für unifarbige Lacke bevorzugt bei 10 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmittel

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mischsystems ist ein Mischsystem, bei dem alle Basisfarben das gleiche bzw. im Falle einer Bindemittelmischung die gleichen Bindemittel enthalten. Besonders bevorzugt weisen alle Basisfarben des Mischsystems das gleiche Verhältnis der Menge an eingesetztem festem Bindemittel (d. h. ohne Lösemittel) zu der Menge an eingesetztem organischem Lösemittel auf.

Dies gewährleistet, daß — unabhängig vom gewünschten Farbton und somit unabhängig vom Mischungsverhältnis der verschiedenen Basisfarben — die resultierende Mischung der verschiedenen Basisfarben stets das gleiche Bindemittel: Lösemittel-Verhältnis hat und damit unabhängig vom Farbton ein etwa gleichbleibendes

Abdunstverhalten (Trocknung) sowie eine ähnliche Rheologie zeigt.

Der Einsatz von verschiedenen Basisfarben mit jeweils identischem Bindemittel: Lösungsmittel-Verhältnis weist den praktischen Vorteil auf, daß unabhängig vom jeweils gewünschten Farbton konstante Filmeigenschaften erzielt werden.

Wird in den Basisfarben jeweils eine Mischung verschiedener Bindemittel eingesetzt, so sollte auch das Mischungsverhältnis der verschiedenen Bindemittel untereinander in den einzelnen Basisfarben bevorzugt jeweils konstant sein, um so nach Mischung mit der Komponente B wiederum konstante Mischungsverhältnisse hinsichtlich der Bindemittel unabhängig vom Farbton zu erzielen. Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel können auf die verschiedensten Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden. Sollen die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel auf Kunststoff aufgebracht werden, so ist es bevorzugt, daß sowohl die Basisfarben A als auch die Komponente B kein Aminoplastharz enthalten. Insbesondere werden in diesem Fall Basisfarben A, die als Bindemittel wasserverdünnbare Polyurethanharze und kein Aminoplastharz enthalten, eingesetzt.

Die mittels des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel eignen sich beispielsweise auch für die Serienlackierung von Automobilen. Insbesondere eignen sich die mittels des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel für die Reparaturlackierung von Schadstellen, insbesondere für die Autoreparaturlackierung. Die Überzugsmittel werden in diesem Fall direkt nach ihrer Herstellung durch Mischen der Komponenten A, B, ggf. C und D auf die entsprechend vorbereitete Schadstelle (z. B. durch Spachteln und Füllern) mittels üblicher Methoden, insbesondere Spritzen, aufgebracht. Bevorzugt werden die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel zur Erzeugung einer Basisschicht eingestetzt.

Im Falle der Herstellung der Basisschicht eines Zweischichtdecklacksystems wird nach Antrocknung der so her gestellten Basisschicht bei Raumtemperatur oder durch forcierte Trocknung (z. B. 10 min. bei 60°C, 80°C oder IR-Trocknung) eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht. Als Decklack geeignet sind sowohl organisch gelöste als auch wäßrige 1- oder 2-Komponenten-Klarlacke sowie Pulverklarlacke. Häufig eingesetzt werden 2-Komponenten-Klarlacke auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Actylatcopolymerisates und eines Polyisocyanates. Derartige Klarlacke sind beispielsweise in den Patentanmeldungen DE 34 12 534, DE 36 09 519, DE 37 31 652 und DE 38 23 005 beschrieben. Geeignete 1-Komponenten-Klarlacke, beispielsweise auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Bindemittels und eines Aminohatzhärters sind ebenfalls bekannt und beispielsweise im Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band IV; Verlag W A. Colomb in der H. Heeremann GmbH, Berlin-Oberschwandorf 1976 beschrieben. Selbstverständlich sind aber auch alle anderen, hier nicht explizit genannten Klarlacke geeignet.

Nach einer ggf. erforderlichen Ablüftzeit von etwa 5 Minuten wird dann die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht getrocknet. Bei Verwendung von 2-Komponenten-Klarlacken erfolgt die Trocknung i.a. bei Temperaturen von unter 100°C, bevorzugt von unter 80°C. Die Trockenfilmschichtdicken der Basisschicht liegen i a. zwischen 5 und 25 µm, die der Deckschicht i.a. zwischen 30 und 70 µm.

Bei Verwendung von 1-Komponenten-Klarlacken wird die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht bei erhöhten Temperaturen, z. B. ca. 120°C, getrocknet. Die Trockenfilmschichtdicken der Deckschicht liegen hier i.a. zwischen 30 und 50 µm.

Wird das Mischsystem eingesetzt zur Herstellung einer einschichtigen Unidecklackbeschichtung, wird das erzeugte Überzugsmittel mit einer Trockenfilmstärke von üblicherweise 40 bis 100 µm auf das Substrat aufgebracht, und es wird nach kurzer Ablüftzeit bei Temperaturen von Raumtemperatur bis höchstens 100°C, bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 80°C, getrocknet

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert Alle Angaben über Teile und Prozente stellen dabei Gewichtsangaben dar, falls nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist

45

#### Herstellung einer Aluminium enthaltenden Pigmentpaste A1

27 Teile einer gemäß DE-OS 36 36 183 chromatierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65%, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden in 27 Teilen Butylglykol durch 15minütiges Rühren homogen verteilt und anschließend in eine Mischung aus 10 Teilen Butylglykol und 36 Teilen eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75%ig in iso-Butanol) unter Rühren einfließen lassen. Diese Mischung wird weitere 30 Minuten mit einem Schnelhührer bei 1000 U/min gerührt.

#### Herstellung einer blaupigmentierten Pigmentpaste A2

10 Teile Paliogenblau, 45 Teile eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75%ig in iso-Butanol) und 45 Teile Butylglykol werden unter Rühren vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.

#### Herstellung einer blaupigmentierten Pigmentpaste A3

7 Teile Paliogenblau, 57 der 41% igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung 1, 15 Teile Butylglykol und 21 Teile eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75% ig in iso-Butanol) werden unter Rühren vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.

#### Herstellung des Auflackgemisches B1

Aus 30,0 Teilen einer Wachsfällung, 15,0 Teilen eines handelsüblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyesters auf der Basis von Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Neopentylglykol und Trimethylpropan (OH-Zahl: 150 mg KOH/g; Säurezahl: 13 mg KOH/g; zahlenmittleres Durchschnittsmolekulargewicht zwischen 1000 und 4000), 40,0 Teilen einer Celluloseacetobutyratlösung, 3,0 Teilen des Melaminharzes Cymel 325® (American Cyanamid) und 0,02 Teilen des Additivs Baysilone OL 17 (Bayer AG) sowie 11,98 Teilen Butylacetat 98 wird ein Auflackgemisch hergestellt.

#### Herstellung des Einstellzusatzes D1

Der Einstellzusatz 1 wird erhalten durch Mischen von 60 Teilen Butylacetat 98, 25 Teilen 1-Methoxipropylacetat-2 und 15 Teilen Xylol.

#### Herstellung des Einstellzusatzes D2

Der Einstellzusatz 2 wird erhalten durch Mischen von 60 Teilen Butylacetat 98,38 Teilen 1-Methoxipropylacetat 2 und 2 Teilen Diazabicyclooktan.

Als Bindemittel für die Komponente B werden das Handelsprodukt Macrynal SM 510 (54% Festkörper) der Fa. Hoechst AG (= Acrylatlösung B2) sowie das im folgenden beschriebene Acrylatharz B3 verwendet.

#### Herstellung des Acrylatcopolymerisats B3

13 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni®AK5) 552,2 Teile Butylacetat 552,2 Teile Xylol Monomerenzulauf A: 130 Teile Dimethylaminoethylmethacı ylat 130 Teile Ethylhexylacı ylat 195 Teile Hydroxibutylacrylat 312 Teile n-Butylacrylat Monomerenzulauf B: 208 Teile Hexandioldimethacrylat 195 Teile Hydroxiethylmethacrylat 130 Teile Styrol 6,5 Teile Mercaptoethanol 0,7 Teile Triisodecylphosphit Initiatorzulauf: 65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril) 130 Teile Butylacetat 130 Teile Xylol Viskosität (original): >40 dPa ·s (23°C) Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 67,5/71,1 mgKOH/g

#### Herstellung des Polyesterharzes B4

In einem 4-Liter-Polykondensationskessel mit Rührer, dampfbeheizter Kolonne und Wasserabscheider werden 488 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid, 515 Teile 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 752 Teile Trimethylolpropan, 72,5 Teile Neopentylglykol, 82,8 Teile Methyldiethanolamin, 200 Teile Isononansäure, 77 Teile Benzoesäure, 88 Teile Xylol und 1,14 Teile Triisodecylphosphit gegeben und langsam aufgeheizt Es wird bei einer Temperatur von max 190°C bis zu einer Säurezahl von 20 mgKOH/g und einer Viskosität von 2,0 dPa-s (50%ig in Butylglykol) kondensiert, anschließend wird gekühlt und bei 130°C mit 886 Teilen Xylol angelöst. Nach weiterem Kühlen auf 50°C werden nun zu dieser Lösung 321,3 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1,12 Teile Triisodecylphosphit gegeben. Die Addition des Anhydrides erfolgt bei max. 50°C, bis eine Säurezahl von 68 mgKOH und eine Viskosität von 2,4 dPa-s (50%ig in Butylglykol) erreicht ist Danach wird mit 377 Teilen Xylol und 147 Teilen sek. Butanol angelöst.

Der so erhaltene Polyester hat einen Festkörper von 61,5%, eine Säurezahl von 68 mgKOH/g und eine Viskosität von 13,5 dPa-s (original).

#### Herstellung der Härterlösung C1

63,8 Teile eines handelsüblichen, aliphatischen Epoxidharzes mit einem Molgewicht von ca. 1200 und einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 250—550 auf der Basis eines zweikernigen Melaminharzes, umgesetzt mit Acrylamid und anschließender Epoxidierung der Acryl-Doppelbindungen (Handelsprodukt Monsanto LSE 4114 der Firma Monsanto) und 36,2 Teile Methoxipropanol werden gemischt.

10

15

45

### Beispiele 1 bis 3

Aus den Basisfarben A1, A2 und A3, dem Auflackgemisch B1 und der Einstellverdünnung D1 werden drei Überzugszusammensetzungen hergestellt. Die Überzugszusammensetzungen werden zur Herstellung der Basisschicht eines Zweischichtdecklacksystems auf das Substrat aufgebracht und nach einer Ablüftzeit von 5 Minuten mit einem 2-Komponenten-Klarlack (Handelsprodukt AF 23-0185); 2:1 Vol.-% mit SC 29-0173 der Fa Glasurit GmbH) überspritzt. Anschließend wird 30 Minuten bei 60° getrocknet. Die Zusammensetzung der Basislacke sowie die Eigenschaften der resultierenden Beschichtung sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1

|                              | Beispiel 1   | Beispiel 2  |                          |    |
|------------------------------|--------------|-------------|--------------------------|----|
| Basisfarbe Al                | 20 Teile     | -           | 10 Teile                 | 15 |
| A2                           | -            | 20 Teile    | 10 Teile                 |    |
| Auflackgemisch B1            | 80 Teile     | 80 Teile    | 80 Teile                 |    |
| Einstellverdünnung D1        | 25 Teile     | 25 Teile    | 25 Teile                 | 20 |
| Viskositāt (21°C; DIN 4      | 21           | 23          | 24                       |    |
| Auslaufbecher [sec]          | •            | 1           | 1                        | 25 |
| Trockenfilmstärke            | 22 / шт      | 23 / பா     | 22 Jum                   |    |
| Klarlack                     | 1            |             | 8                        | 30 |
| AF 23-0185 2 : 1 Vol%        | 1            | l           | 1                        |    |
| mit SC 29-0173               | 1            | 1           |                          |    |
| Trockenfilmstärke            | 70 /um       | 70 /um      | 70 Jum                   | 35 |
| Trocknung                    | 30 min./60°C | 30 min/60°C | 30 min/60°C              |    |
| Abklebtest Basislack 1)      | m.           | m.          | ] n.                     | 40 |
| 10 Runden Volvo-Crack-Test 2 | <br>  m3g1   | <br>  m3g1  | <br>  m3g1               | 45 |
| Verträglichkeit              |              |             | <del>!</del><br><b>!</b> |    |
| (Aufguß auf Glasplatte)      | i.o.         | i.o.        | i.O.                     | 50 |

#### Beispiele 4 und 5

Aus den Pigmentpasten A2 und A3, den Acrylatharzlösungen B2 und B3 sowie der Polyesterharzlösung B4, dem Isocyanathär ter SC 29-0173 (Fa. Glasurit GmbH) bzw. der Härterlösung C1 und den Einstellverdünnungen D1 und D2 werden — wie in Tabelle 2 angegeben — Unieinschichtdecklacke hergestellt. Die Zusammensetzung der Lacke und die Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellt:

65

60

#### Tabelle 2

|   | Beispiel 4  | Beispiel 5             |  |
|---|-------------|------------------------|--|
| Pigmentpaste A2                           | 25 Teile    | 25 Teile               |  |
| A3  |             |                        |  |
| Acrylatharzlösung B2                      | 65 Teile    | -                      |  |
| Mischung Acrylatharzlösung B              | 31 1        | 75 Teile               |  |
| und Polyesterharzlösung B4 <sup>3</sup> ) | 1           |                        |  |
| Silikonōl Baysilone OL17                  | 0,05 Teile  | <b>₩</b> * <b>&gt;</b> |  |
| (Bayer AG)                                | 1           |                        |  |
|   |             |                        |  |
| <u>Mischungsverhältnis</u>                |             |                        |  |
|   | 100 Vol% A2 | 100 Vol% A3            |  |
| Isocyanathärter SC 29-0173                | 50 Vol%     | _                      |  |
| Epoxidharzhärterlösung Cl                 |             | 50 Vol%                |  |
| Einstellverdünnung Dl                     | 15 Vol%     | -                      |  |
| Einstellverdünnung D2                     | -           | 30 Vol%                |  |
| Viskosităt (21°C; DIN 4 Aus-              | 21          | 23                     |  |
| pecher [sec.]                             | . 1         |                        |  |
| Trockenfilmstärke                         | 50 - 60 jum | 40 - 50 Jum            |  |
| Abklebtest <sup>1)</sup>                  | l.m.        | m.                     |  |
| 10 Runden Volvo-Crack-Test <sup>2</sup>   | m2g1        | m4g1                   |  |
| Verträglichkeit (Aufguß auf               | i.o.        | i.0.                   |  |
| Glasplatte)                               | 1           |                        |  |
| Drying recorder <sup>4)</sup>             | 1           |                        |  |
| I. Phase                                  | 30 sec      | 5 sec                  |  |
| 2. Phase                                  | 150 sec     | 105 sec                |  |
| 3. Phase                                  | 240 sec     | 300 sec                |  |
| Viskositāt (DIN 4, in Sek.)               | Į į         |                        |  |
| 0 h                                       | 20          | 19                     |  |
| 2 h                                       | 22          | 24                     |  |
| 4 h                                       | 24          | 29                     |  |
|   |             |                        |  |

50

1) Abklebtest:

Nach 24 h Lagerung der Tafeln bei Raumtemperatur wird ein Streifen Tesakrep 4330 locker auf die Testtafel aufgeklebt und anschließend durch zweimaliges Überrollen mit einem Metalizylinder (ca. 7 cm lang, ca. 6 cm breit, Gewicht ca. 1,5 kg) angedrückt. Nach 1 Stunde wird das Band entfernt und nach Stärke der Markierung beurteilt

Beur teilung: in Ordnung i O, leicht markiert: 1 m, markiert: m

stark markiert; st. m.

2) 10 Runden-Volvo-Crack-Test: Die Testbleche werden 10 Belastungsrunden ausgesetzt, wobei eine Runde sich folgendermaßen zusammensetzt: 4 h Lagerung bei 50°C, anschließend 2 h Lagerung bei 35°C und 100% rei. Luftfeuchte und 21 SO<sub>2</sub> auf 300 l Luft und schließlich 15°C, anschließend 2 h Lagerung bei 35°C, 100% rei. Luftfeuchte und 21 SO<sub>2</sub> auf 300 l Luft und schließlich 15°C, anschließlich 15°C, ans

16 h Lagerung bei —30°C. Danach wird der Blasengrad nach DIN 53 209 beurteilt.

3) 53 Teile der Acrylatcopolymerisatlösung B3, 27 Teile der Polyesterharzlösung B4 und 18 Teile Methoxipropanol werden mit einem Dissolver verrührt.

4) Drying recorder: Die Prüfung erfolgt mit einem Gerät des Typs B.K. Drying Recorder Hersteller: The

Mickle Laboratory Engineering Co. Ltd. Gomshall, GB nach der folgenden Vorschrift. Vor der Lackierung der Stahlbleche mit dem Decklack werden 25 mm breite und 30 cm lange Glasstreifen in Längsrichtung auf die jeweilige Prüftafel geklebt. Die Prüftafeln mitsamt Glasstreifen werden dann mit dem Decklack beschichtet. Die Glasstreifen werden entfernt und in einer speziellen Prüfvorrichtung (Drying recorder) eingespannt. Mit Hilfe des Drying recorders wird nun eine Nadel mit einem Durchmesser von 1 mm innerhalb von 6 Stunden über den Lack gezogen. Dabei erscheinen, bedingt durch die Trocknung des Lackes, drei unterschiedliche Kratzspuren, Phasen genannt. In der ersten Phase dringt die Nadel bis zum Glas durch, der Lack fließt noch zusammen. In der zweiten Phase ist eine deutliche Kratzspur zu erkennen, der Lack fließt nicht mehr zusammen. In der dritten Phase dringt die Nadel nur sehr leicht in die Lackoberfläche ein und hinterläßt nur eine kaum sichtbar e Spur. Als Phasenwechsel wird die Mitte des Übergangs zwischen zwei eindeutig definier baren Phasen angegeben

#### Patentansprüche

- 1. Mischsystem zur Herstellung von lösemittelhaltigen Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischsystem
  - A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5 Gew. % Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünnbares oder wasserdispergierbares Bindemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten,

10

20

45

50

- B) mindestens eine lösemittelhaltige, bindemittelhaltige, pigmentfreie Komponente B, die bis zu
- 5 Gew.-% Wasser enthalten kann und gegebenenfalls
  C) eine mindestens ein Vernetzungsmittel enthaltende Komponente C und
- D) eine organisches Lösemittel, ggf. Wasser sowie ggf. Additive und Katalysatoren enthaltende Komponente D enthält.
- 2. Mischsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B für physikalisch trocknende Überzugsmittel mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe und für chemisch härtbare Überzugsmittel mindestens ein Bindemittel, welches mit mindestens einem Härtungsmittel der Komponente C) ausgehärtet werden kann, sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe
- 3. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisfarben A als Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz und/oder Polyesterharz und/oder Aminoplastharz und/oder Polyacrylatharz enthalten und/oder daß die Komponente B als Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz und/oder Aminoplastharz und/oder Polyacrylatharz enthält.
- 4. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel der Komponente B ein car boxylgt uppenhaltiges Acrylatcopolymer isatharz verwendet wird, welches erhältlich ist durch Lösungspolymer isation unter Verwendung von weniger als 5 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats eingesetzten Monomeren, eines oder mehreter Polysiloxanmakromonomerer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40 000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül, ggf. zusammen mit carboxylgt uppenhaltigen Polyestern, und als Komponente C ein Epoxidharz mit im Mittel mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül
- 5. Mischsystem nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel der Komponente B ein hydroxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat und als Komponente C ein Di- und/oder Polyisocyanatvernetzungsmittel ver wendet wird.
- 6. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A ieweils
  - Aa) 0,5 bis 70 Gew. % mindestens eines farb- und/oder effektgebenden Pigments,
  - Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
  - Ac) mindestens ein organisches Lösemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe
- enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew % beträgt.

  7. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischsystem
  - A1) mindestens eine Effektpigmente enthaltende Basisfarbe,
  - A2) mindestens eine anorganische Farbpigmente enthaltende Basisfarbe und/oder
- A3) mindestens eine organische Farbpigmente enthaltende Basisfarbe
- enthalt.

  8 Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A das gleiche Bindemittel oder bei Bindemittelmischungen die gleichen Bindemittel im gleichen Mischungsverhältnis zueinander enthalten.
- 9. Verfahren zur Herstellung von physikalisch trocknenden Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert werden und erst kurz vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 6 bis 8 eingesetzt wird und die lösemittelhaltigen Überzugsmittel durch Mischen mindestens einer Basisfarbe A, mindestens einer Komponente B des Mischsystems sowie der Komponente D hergestellt werden.
- 10. Verfahren zur Herstellung chemisch härtbarer Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert werden und erst kurz vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8 eingesetzt wird und die Überzugsmittel durch Mischen mindestens einer

Basisfarbe A, mindestens einer Komponente B des Mischsystems, der das Vernetzungsmittel enthaltenden Komponente C und der Einstellverdünnung D hergestellt werden.

11. Verwendung des Mischsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Basislacken einer Zweischichtdecklackierung oder zur Herstellung einer pigmentierten Einschichtdecklackierung für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen.

12. Verwendung des Mischsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung.